


# Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(A)-P(B)-P(A) (A)Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(A)-P(B)-P(A)

**Patent number:** DE10036802  
**Publication date:** 2002-02-07  
**Inventor:** HUSEMANN MARC [DE]; ZOELLNER STEPHAN [DE]  
**Applicant:** TESA AG [DE]  
**Classification:**  
- **International:** C09J153/00; C09J7/02; C08J3/28  
- **European:** C08F293/00B; C08F297/02P; C09J153/00  
**Application number:** DE20001036802 20000728  
**Priority number(s):** DE20001036802 20000728

**Also published as:**

 WO0210309 (A1)

## Abstract of **DE10036802**

The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(A)-P(B)-P(A), wherein each block copolymer consists of a central (co)polymer block P(B) and two terminal (co)polymer blocks P(A). The invention is characterised in that P(A) represents a (co)polymer block from component A, comprising at least one monomer A1, wherein (co)polymer block P(A) has a glass transition temperature of 0 DEG C or below; P(B) represents a (co)polymer block from component B, comprising at least one monomer B1, wherein (co)polymer block P(B) has a glass transition temperature of 20 DEG C or higher; (co)polymer block P(B) is insoluble in the (co)polymer block P(A), (co)polymer blocks P(A) and P(B) are not mixable.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

2 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 36 802 A 1

21 Aktenzeichen: 100 36 802.6  
22 Anmeldetag: 28. 7. 2000  
43 Offenlegungstag: 7. 2. 2002

25 JAN 2005  
Int. Cl.:  
C 09 J 153/00  
C 09 J 7/02  
C 08 J 3/28

DE 100 36 802 A 1

71 Anmelder:  
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:  
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,  
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	38 83 162 T2
US	53 14 962
US	52 74 036
WO	93 17 058 A1
WO	91 15 365 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Haftklebemassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(A)-P(B)-P(A)

57 Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) ein (Co-)Polymer aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C oder tiefer besitzt,
- P(B) ein (Co-)Polymer aus zumindest einem Monomer B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C oder höher besitzt,
- der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A) nicht mischbar sind.

DE 100 36 802 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A).

5 [0002] Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von wachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebebänder eliminiert werden. Durch die damit verbundene Ein-  
10 führung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließend an die Herstellung mit hoher effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebmassen fallen – im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse – deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

[0003] Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylathaftklebmasse erst auf dem Träger, gegebenenfalls durch Einpolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z. B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet. Weiterhin werden Doppelbindungen enthaltende Polyacrylate sehr effizient strahlenchemisch vernetzt [US 5,741,543].

30 [0004] Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebmassen [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebmassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1], die die Scherfestigkeit anhebt. Diese Haftklebmassen sind sehr gut mit UV-Licht bei Anwesenheit von (gegebenenfalls einpolymerisierten) Photoinitiatoren oder durch Elektronenstrahlen vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten. Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie z. B. die starke Alterung unter UV-Licht und in einer Sauerstoff/Ozonhaltigen Atmosphäre sowie eine relativ geringe Wärmescherfestigkeit, so daß diese Haftklebmassen für längerfristige Außenverklebungen und Anwendungen im höheren Temperaturbereich nicht geeignet sind.

[0005] Eine Verbesserung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten.

[0006] Im der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die aber lediglich aufgrund einer A-Domänenbildung zu einer Kohäsionserhöhung der Haftklebmasse führen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherfest sind.

45 [0007] In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherfestigkeit der beschriebenen Haftklebmassen nur sehr gering ist.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, wobei eine Erhöhung der Kohäsion erzielt werden kann, und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebmasse günstigen Eigenschaften verloren gehen.

[0009] Die Aufgabe wird überraschend und nicht vorhersehbar durch eine Haftklebmasse erfüllt, wie sie im Hauptanspruch beschrieben wird. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Weiterbildungen der Haftklebmasse sowie deren Anwendung.

55 [0010] Dementsprechend betrifft der Anspruch 1 eine Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) ein (Co-)Polymer aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C oder tiefer besitzt,
- P(B) ein (Co-)Polymer aus zumindest einem Monomer B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C oder höher besitzt,
- der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A) nicht mischbar sind.

65 [0011] In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse besteht die Komponente A aus mindestens zwei Monomeren A1 und A2. In einer weiteren hervorragenden Ausführungsform enthält die Komponente A2 zumindest eine funktionelle Gruppe, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält,

und welche zur Erhöhung der Kohäsion des Blockcopolymers dient; insbesondere die Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren, bei die funktionelle Gruppe der Komponente A2 ein Blockcopolymer Makromolekül mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt; insbesondere durch eine Vernetzungsreaktion.

[0012] Die Vernetzung wird dabei vorteilhaft durch energiereiche Strahlung, beispielsweise Elektronenstrahlung oder UV-Licht, ausgelöst. Weiterhin ist die Zufuhr von thermischer Energie geeignet, die Vernetzungsreaktion hervorzurufen, entsprechend der Wahl der jeweiligen funktionellen Gruppen. Die Auswahl der geeigneten Energiezufuhr für eine jeweilige Vernetzungsreaktion bei einer gegebenen funktionellen Gruppe gehört zum Stand der Technik und ist dem Fachmann bekannt.

[0013] Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren im obigen Sinne sind alle Bindungen von rein physikalischen Attraktionskräften bis hin zu Bindungen aufgrund einer chemischen Reaktion (beispielsweise kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Van-der-Waals-Bindungen).

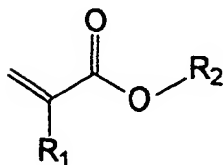
[0014] Hierzu gehören neben den oben beschriebenen Vernetzungsreaktionen beispielsweise auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen.

[0015] Es sei hier erwähnt, daß im Sinne einer Bindungsbildung auch Verknüpfungen, Verschlingungen, Verhakungen oder dergleichen der Makromoleküle oder daran befindlicher Seitenketten dienen können.

[0016] In einer sehr günstigen Weiterentwicklung der erfinderischen Haftklebemassen besitzt der Block P(A) eine Glasübergangstemperatur zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  und/oder der Block P(B) eine Glasübergangstemperatur zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  und  $180^{\circ}\text{C}$ .

[0017] Als Monomere A1 können Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt werden, die die Glasübergangstemperatur – auch in Kombination mit Monomer A2 – auf unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  herabsetzen.

[0018] Es hat sich im erfinderischen Sinne als sehr vorteilhaft erwiesen, als Komponente A1 zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



einzusetzen, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2$  aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, sehr bevorzugt mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, gewählt ist.

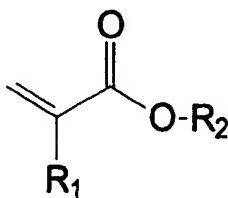
[0019] Spezifische Beispiele für derartige (modifizierte) Acryl- und Methacrylsäureester sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat.

[0020] Weiterhin ist es im erfinderischen Sinne günstig, optional als Monomer A Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen einzusetzen:

Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen bzw. aliphatischen Cyclen in Heterostellung.

[0021] Nicht ausschließliche Beispiele für diese Verbindungen sind Vinylacetat, Vinylformamid.

[0022] Als Monomer A2 werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere verwendet, die die Glasübergangstemperatur des Blockcopolymers – auch in Kombination mit Monomer A1 – auf unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  herabsetzen und zumindest eine funktionelle Gruppe zur Vernetzung tragen. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Monomer A2 eine oder mehrere Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und der Rest  $-\text{OR}_2$  die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet.

[0023] Für die funktionelle Gruppe wird in vorteilhafter Weise eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe, eine einen UV-Photoinitiator zur UV-Vernetzung beinhaltende Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe gewählt.

[0024] Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente A2 sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid, Dimethylacrylamid und Glycidylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0025] Neben Acrylmonomeren lassen sich auch Vinylverbindungen mit nicht während der Polymerisation reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Isopren und Butadien. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Weitere sehr vorteilhafte Methoden zur Einführung ungesättigter Verbindungen sind in der US 5,741,543 beschrieben.

[0026] Als Komponente B sollte zumindest ein Monomer eingesetzt werden, so daß die entstehenden (Co-)Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den (Co-)Polymer-Blöcken P(A) auszubilden. Beispiele hierfür sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate; insbesondere

Methylmethacrylat und S

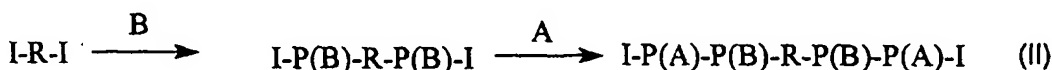
[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Blockcopolymer besitzt die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 25 000 und 750 000 g/mol, insbesondere zwischen 100 000 und 500 000 g/mol.

[0028] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent liegt.

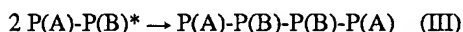
[0029] Der Gewichtsanteil der Komponente A2 liegt im Verhältnis zur Komponente A1 bevorzugt zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5.

[0030] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden. Weiterhin eignen sich die anionisch verlaufenden Polymerisationsreaktionen, insbesondere für diejenigen erfindungsgemäßen Blockcopolymere, bei denen keine zur Vernetzung befähigte Gruppe vorliegt oder bei denen diese Gruppe inert ist gegenüber Reaktionen, in denen Ionen beteiligt sind oder in denen Ionen während des Reaktionsverlaufes entstehen.

[0031] Beispiele für vorteilhafte Herstellungsverfahren sind die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z. B. ein difunktionaler Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die Polymerisation der Monomeren B initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponenten A (bzw. A1 und A2) als Endblöcke polymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann. I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionalen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.

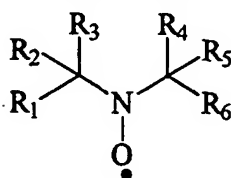


[0032] Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(A)-P(B)\* hergestellt werden (III).

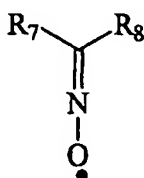


[0033] Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Vorzugsweise wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

[0034] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt dem Fachmann bekannte Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> identische oder unterschiedliche Verbindungen oder Atome repräsentieren:

- ein oder mehrere Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- die Gruppe der linearen, verzweigten cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe repräsentieren
- aus der Gruppe der Ester -COOR<sub>9</sub> oder Alkoxide -OR<sub>10</sub> oder Phosphonate -PO(OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, wobei R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> oder R<sub>11</sub> repräsentativ für Gruppen der linearen, verzweigten cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe stehen.

[0035] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0036] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (allgemein bekannt und käuflich erhältlich als PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4, 5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-ROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (allgemein bekannt und käuflich erhältlich als TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-

- TEMPO, 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-propyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0037] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Patenten US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

[0038] Als weitere bevorzugte Variante wird der RAFT Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Patenten WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], die in einem ersten Schritt Monomere des mittleren Blocks statistisch copolymerisieren, daraufhin isoliert werden können oder direkt zur anschließenden Einpolymerisation von Monomeren der Endblöcke genutzt werden.

[0039] Zur Herstellung einer Haftklebmasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymere in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes muss das Blockcopolymer mit Harzen modifiziert werden. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C<sub>5</sub>- und C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell fassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0040] Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer kann zwischen 0 und 50%, mehr bevorzugt zwischen 20 und 40% betragen.

[0041] Weiterhin können Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO<sub>2</sub>, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden.

[0042] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden in P(A) lösliche/verträgliche Vernetzersubstanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z. B. multifunktionelle Acrylate, multifunktionelle Hydroxide, multifunktionelle Epoxide, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Isocyanate. Diese Aufzählung besitzt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

[0043] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden den Blockcopolymeren, insbesondere denjenigen mit zur Vernetzung befähigten Gruppen und hierbei insbesondere solchen mit durch Initiierung durch UV-Licht zur Vernetzung befähigten Gruppen, UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Geeignete und vorteilhafte Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim.

[0044] Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, dass die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

[0045] Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

[0046] Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebemassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200-400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 200 W/cm oder ionisierende Strahlung, wie z. B. Elektronenstrahlen. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler. Eine Vernetzung kann auch durch thermische Energie, insbesondere bei einer Temperatur von 70-140°C, ausgelöst oder gefördert werden.

[0047] Für die Prüfung werden je nach Probe PET-Folien bzw. silikonisierte Trennpapiere mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> beschichtet.

[0048] Die Erfindung betrifft weiterhin die Haftklebmasse, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beziehungsweise einer seiner Weiterentwicklungen erhalten wurde.

[0049] Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung der so erhaltenen Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

[0050] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

[0051] In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathotmelts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der

Monomeren bezogen.

## Beispiele

## Testmethoden

[0052] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren.

## Scherfestigkeit (Test A1, A2)

[0053] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

[0054] Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

## 180° Klebkrafttest (Test B)

[0055] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaftklebmasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt.

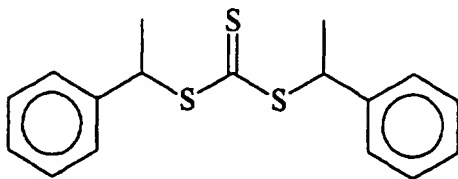
Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

## Bestimmung des Gelanteils (Test C)

[0056] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert als prozentuale Angabe des Gewichtsanteil des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist, bestimmt.

## Herstellung der Proben

[0057] Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich und wurden vor dem Einsatz destillativ gereinigt. Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.



(V)

## Durchführung der Polymerisationen

[0058] Die Durchführung der Polymerisation erfolgte im allgemeinen in zwei Stufen. Im ersten Schritt wurden die Polyacrylatblöcke hergestellt, im zweiten Schritt die Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylatblöcke.

## Beispiel 1

[0059] In einem 2000 ml Schienkgefäß wurden 800 g n-Butylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 412\,000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.67$ ).

[0060] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 30 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Her-

cules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

## Beispiel 2

5

[0061] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 800 g 2-Ethylhexylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 401\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.70$ ).

10

[0062] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und anschließend mit 60 kGy Elektronenstrahl-Dosis (ES-Dosis) bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

15

## Beispiel 3

20

[0063] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 650 g 2-Ethylhexylacrylat, 150 g N-tert.-Butylacrylamid, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 384\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.73$ ).

25

[0064] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und anschließend mit 60 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

30

35

## Beispiel 4

[0065] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 400 g n-Butylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer in 6,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Nach Abtrennung durch eine gekühlte Fritte und Trocknung im Vakuum wurden 400 g des Polymers wiederum in ein 2000 ml Schlenkgefäß gegeben, 500 ml Toluol, 0,25 g 1,1'-azobis(1-cyclohexancarbonitril) (Vazo 88™, Fa. DuPont), 150 g Methylmethacrylat hinzugegeben, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation bei 80°C mit einer Reaktionsdauer von 8 h unter Rühren durchgeführt. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 700 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 445\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.61$ ).

40

45

[0066] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und anschließend mit 60 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

50

## Beispiel 5

55

[0067] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 760 g n-Butylacrylat, 40 g Acrylsäure, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 430\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.76$ ).

60

[0068] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) und 0,6 Gewichtsanteile Aluminiumacetylacetonat hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 20 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, und B durchgeführt.

65



## Beispiel 6

- [0069] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 780 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Hydroxyethylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 405000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.71$ ).
- [0070] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) und 0.6 Gewichtsanteile Desmodur N75™ (Fa. Bayer) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 20 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, und B durchgeführt.

## Beispiel 7

- [0071] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 796 g 2-Ethylhexylacrylat, 4 g acryliertes Benzophenon Ebecryl 36™ (Fa. UCB), 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 422000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.65$ ).
- [0072] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Härtung wurden diese Proben mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 7). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

## Beispiel 8

- [0073] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 770 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 4 g Benzoinacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 397\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.73$ ).
- [0074] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Härtung wurden diese Proben mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 8). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

## Beispiel 9

- [0075] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 750 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Methylacrylat, 10 g acrylierter Zimtsäureester, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 402\ 000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.78$ ).
- [0076] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aufkonzentriert und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet. Zur Härtung wurde die Klebebandprobe mit 20 kGy ES-Dosis bei 230 kV Beschleunigungsspannung bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

## Beispiel 10

[0077] In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 750 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Methylacrylat, 10 g acrylierter Zimtsäureester, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60°C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 240 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90°C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 l Methanol (auf -78°C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 455\,000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.89$ ).

[0078] 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aufkonzentriert und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet. Zur Härtung wurde die Klebebandprobe mit 20 kGy ES-Dosis bei 230 kV Beschleunigungsspannung bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

## Resultate

[0079] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften der Beispiele 1 bis 4 aufgelistet.

Tabelle 1

Tabelle 1				
Beispiel	SSZ RT Test A1	SSZ 70 °C Test A2	KK-Stahl [N/cm] Test B	Gelwert [%] Test C
1	390	2	13.5	0
2	+10000	1020	5.1	34
3	+10000	4635	4.6	40
4	+10000	2270	5.0	32

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur.

KK: Klebkraft auf Stahl

[0080] Beispiel 1 zeigt, daß sich mit der Anwendung des erfindungsgemäßen Blockcopolymers sehr klebstärke Haftklebemassen herstellen lassen. Durch die Elektronenstrahl-Vernetzung läßt sich die Scherfestigkeit – insbesondere in der Wärme – deutlich erhöhen. Beispiel 3 belegt, daß die Wärmescherfestigkeit durch die Anhebung der Glasübergangstemperatur durch N-tert.-Butylacrylamid in den Endblöcken weiter gesteigert werden kann. Auch mit einem PMMA-Mittelblock wird eine gute Kohäsion erreicht (Beispiel 4).

[0081] In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen der Beispiele 5 bis 10 dargestellt.

Tabelle 2

Tabelle 2

Beispiel	SSZ RT Test A1	SSZ 70 °C Test A2	KK-Stahl [N/cm] Test B	Gelwert [%] Test C
5	+10000	2350	5.8	--
6	+10000	1755	5.7	--
7	+10000	1090	6.4	49
7'	765	15	12.7	0
8	+10000	4550	6.0	54
8'	465	5	12.2	0
9	+10000	1105	5.7	52
10	+10000	3005	5.4	55

Masseauftrag: 50g/m<sup>2</sup>.

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0082] Die Beispiele 5 und 6 belegen, daß sowohl Acrylsäure als auch Hydroxyethylacrylat geeignet sind, funktionelle Gruppen in das Blockcopolymer einzufügen, die zur thermischen Vernetzung mit Metallchelaten bzw. multifunktionellen Isocyanaten genutzt werden können und somit hochscherfeste Haftklebmassen ermöglichen. Beispiele 7 und 8 zeigen, daß weiterhin Photoinitiatoren copolymerisierbar sind und nach der UV-Bestrahlung zur Gelbildung führen. Der Vergleich mit den unbestrahlten Mustern (Beispiele 7' und 8') liefert für die bestrahlten Muster sowohl in der Scherfestigkeit bei Raumtemperatur als auch in der Wärmescherfestigkeit deutlich höhere Werte, was wiederum mit einer deutlichen Kohäsionserhöhung korreliert.

[0083] Die Beispiele 9 und 10 belegen, daß durch die Inkorporation von Doppelbindungen die Elektronenstrahl-Vernetzbarkeit erleichtert wird und somit Acrylatblockcopolymere effizient vernetzt werden können.

#### Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß

P(A) ein (Co-)Polymer aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C oder tiefer besitzt,

P(B) ein (Co-)Polymer aus zumindest einem Monomer B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C oder höher besitzt,

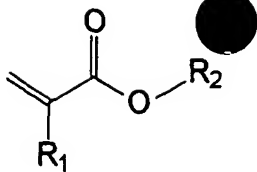
der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A) nicht mischbar sind.

2. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A aus mindestens zwei Monomeren A1 und A2 besteht.

3. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A2 zumindest eine funktionelle Gruppe enthält, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Erhöhung der Kohäsion des Blockcopolymers dient; insbesondere durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente A2 eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt; insbesondere durch eine Vernetzungsreaktion.

4. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Block P(A) eine Glasübergangstemperatur zwischen -80°C und 0°C und/oder der Block P(B) eine Glasübergangstemperatur zwischen 25°C und 180°C besitzt.

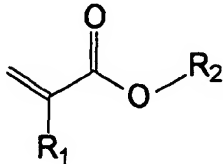
5. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A1 zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



5

eingesetzt wird, wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  und  $R_2$  aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4–14 Kohlenstoffatomen.

6. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A2 zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



15

eingesetzt wird, wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  und  $-OR_2$  die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion darstellt oder beinhaltet.

20

7. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe, eine einen Photoinitiator zur UV-Vernetzung beinhaltende Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe ist.

8. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B zumindest ein Monomer eingesetzt wird, so daß die entstehenden (Co-)Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den (Co-)Polymer-Blöcken P(A) auszubilden.

25

9. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 25 000 und 750 000 g/mol, insbesondere zwischen 100 000 und 500 000 g/mol besitzt.

30

10. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der (Co-)Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

11. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente A2 im Verhältnis zur Komponente A1 zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 10 liegt.

35

12. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere mit 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% eines Harzes gemischt werden.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebmasse im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt werden.

40

14. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

45

15. Verwendung der Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: hold between words.

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**